

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004448

International filing date: 14 March 2005 (14.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-074191
Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15. 3. 2005

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月16日
Date of Application:

出願番号 特願2004-074191
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

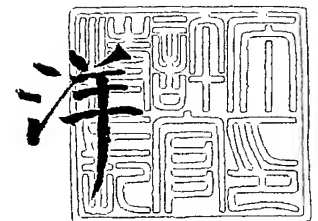
JP2004-074191

出願人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

2005年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3036127

【書類名】 特許願
【整理番号】 2004P00140
【提出日】 平成16年 3月16日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技
 術センター内
 【氏名】 真崎 孝二
【特許出願人】
 【識別番号】 000005278
 【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン
【代理人】
 【識別番号】 100072051
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 杉村 興作
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 074997
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9712186

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも一方のゴムからなるゴム成分 (A) 100 質量部に対して、5 千～20 万の重量平均分子量 (ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算) を有する芳香族ビニル化合物-ジエン化合物共重合体 (B) 5～60 質量部を含んでなり、前記共重合体 (B) が 5～80 質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が 10～80 質量%であることを特徴とするゴム組成物。

【請求項 2】

ゴム成分 (A) の 50 質量%以上がスチレン-ブタジエン共重合体ゴムからなる請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 3】

共重合体 (B) の芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項 1 又は 2 記載のゴム組成物。

【請求項 4】

共重合体 (B) のジエン化合物がブタジエンである請求項 1～3 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 5】

前記共重合体 (B) が溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴムである請求項 1～4 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 6】

前記共重合体 (B) が 2 万～15 万の重量平均分子量を有する請求項 1～5 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 7】

前記共重合体 (B) が 5 万～15 万の重量平均分子量を有する請求項 1～6 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 8】

さらに、ゴム成分 (A) 100 質量部に対して充填材 30～90 質量部を含んでなる請求項 1～7 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 9】

前記充填材がカーボンブラック及びシリカの少なくとも一方である請求項 8 記載のゴム組成物。

【請求項 10】

前記カーボンブラックが I S A F クラス～H A F クラスである請求項 9 記載のゴム組成物。

【請求項 11】

前記共重合体 (B) 及び軟化剤の総量がゴム成分 (A) 100 質量部に対して 5～80 質量部である請求項 1～10 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれか一項記載のゴム組成物がトレッド部の少なくとも接地部分に用いられていることを特徴とする空気入りタイヤ。

【書類名】明細書

【発明の名称】 ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤ

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族ビニル化合物ージエン化合物共重合体を含むゴム組成物、及びかかるゴム組成物をトレッド部の接地部分に用いた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、液状のスチレンーブタジエン共重合体ゴム（以下、単に「SBR」と称することがある。）には、主に分子量約1万のものが広く用いられる（例えば、特許文献1参照）。また、液状SBRは耐摩耗性のために用いられる（例えば、特許文献2参照）。貯蔵弾性率を改良する技術には、ポリエチレングリコールポリマレエート（PEGM）配合がある（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】 特開昭61-203145号公報

【特許文献2】 特開平01-197541号公報

【特許文献3】 特開2003-176378号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明者は、従来の配合手法が、ゴム組成物の加工等の作業性、ゴム組成物の貯蔵弾性率及び損失係数において不十分であることを見出した。

【0004】

本発明の課題は、配合や混練、加工等の作業性を損なうことなく、高い貯蔵弾性率と低い損失係数とを有するゴム組成物を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも一方のゴムからなるゴム成分（A）100質量部に対して、5千～20万の重量平均分子量（ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算）を有する芳香族ビニル化合物ージエン化合物共重合体（B）5～60質量部を含んでなり、前記共重合体（B）が5～80質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10～80質量%であることを特徴とするゴム組成物及びかかるゴム組成物を用いた空気入りタイヤに係るものである。

【0006】

本発明者は、上述の課題を解決するため、従来の配合手法を種々検討した。

その際、本発明者は、前記特許文献1記載のような従来の配合手法では、カーボンブラック（以下、「C/B」と称する。）の増量を行うことによってG'（貯蔵弾性率）が増加し、tan δ （損失係数）も増加してしまい、配合物のムーニー粘度（以下、「ML」と称する。）の増加が起り、加工性が低下することを知見した。

【0007】

また、本発明者は、前記特許文献2記載のように、高分子量のマトリクスとしてのSBRにインクレメント法でスチレンの組成分布を持たせたゴム組成物では、組成がテーパー構造をもつことになるため、このようなマトリクスポリマーはブロードなtan δ 温度分散をもち、損失係数が不十分となることを知見した。なお、前記特許文献2記載のように乳化重合の液状SBRを組み合わせる場合、かかるSBRがブロードな分子量分布を持つ傾向があるため、損失係数に不利となることが知見された。

【0008】

さらに、本発明者は、前記特許文献3記載のPEGMの配合は、G'を増加させるが、tan δ は同等で損失係数の改良効果が足りないことを知見した。

【0009】

本発明者は、上述の知見が、上記特許文献等記載の配合において、損失係数の改良を不

十分にしている原因であると考え、かかる知見の下、タイヤトレッド配合での検討を行い、種々の分子構造の芳香族ビニル化合物-ジエン化合物共重合体を検討したところ、所定の分子構造の比較的高分子量（10万程度）の共重合体を用いることにより、作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数との改良を両立できることを突き止め、本発明に到達した。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、通常のアロマオイルのような軟化剤に代えて所定の分子構造の芳香族ビニル化合物-ジエン化合物共重合体を配合することにより、作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数とを著しく改良することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

(1) ゴム組成物

ゴム成分(A) 100質量部に対して、所定の共重合体(B) 5~60質量部を含んでなる。

【0012】

(2) ゴム成分(A)

天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1方のゴムからなる。各種のものが適用可能であるが、乳化重合又は溶液重合によるものが好ましい。また、耐摩耗性、耐熱性等の点で、ガラス転移温度T_gが-60℃以上のものが好ましい。

【0013】

合成ジエン系ゴムとしては、シス-1, 4-ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、低シス-1, 4-ポリブタジエン、高シス-1, 4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロプレン、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等を例示でき、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムは、単独使用のみならずブレンドして使用できる。

【0014】

好ましいゴム成分(A)は、天然ゴム、シス-1, 4-ポリイソプレン、SBR、ポリブタジエンである。なお、ゴム成分(A)中、SBRが50質量%以上含まれていると、所定の共重合体(B)の組み合わせによる改良効果が明確になる点で好ましい。

【0015】

(2) 芳香族ビニル化合物-ジエン化合物共重合体(B)

単量体である芳香族ビニル化合物とジエン化合物とが共重合した化合物である。5千~20万の重量平均分子量（ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算）を有する。共重合体(B)は、5~80質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10~80質量%である。

【0016】

共重合体(B)は、好ましくは2万~15万の重量平均分子量、更に好ましくは5万~15万の重量平均分子量を有する。より高分子量のものが貯蔵弾性率及び損失係数に優れるが、15万以上では作業性が低下する。また、分子量分布は狭いのが好ましい。広いと損失係数に劣る傾向が出る。

【0017】

5質量%未満か、又は80質量%を超える芳香族ビニル化合物、及び10質量%未満か、又は80質量%を超えるビニル結合量のジエン化合物からなる共重合体は、いずれも、所望の作業性、貯蔵弾性率及び損失係数の両立向上が不十分である。なお、ここに規定するビニル結合量は、ジエン化合物由来の構成単位中のビニル結合の量を示し、シス結合及びトランス結合で表される他の結合を含むすべての結合の量に占めるビニル結合の量の割合を示す。

【0018】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、

p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。好ましくは、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレンが挙げられる。特に、スチレンが好ましい。

【0019】

ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等が用いられ、特に、ブタジエンが好ましい。

【0020】

共重合体 (B) は、所定の分子構造が与えられる限り、種々の製造方法によって得ることができる。共重合体 (B) は、各種液状のポリマー又はゴムが適用可能であり、好ましくは、スチレンとブタジエンとを溶液重合することにより好適に製造される。特に好ましくは、共重合体 (B) は溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴムである。

【0021】

工業的な方法を例示すると、有機リチウム化合物を開始剤として、炭化水素溶媒中で、所定の単量体を共重合させる方法である。例えば、共重合体 (B) は、槽型又は塔型の反応器中において、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物開始剤をエーテル又は第3級アミンの存在下で用いて、少量の1, 2-ブタジエンを含む1, 3-ブタジエンのようなジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させることにより得ることができる。

【0022】

5千~20万の分子量の液状SBR (前記特許文献2参照) は知られているが、かかるSBRは、本発明にかかる所定の分子構造で規定される共重合体 (B) とは異なり、本発明にかかる所定の分子構造が貯蔵弾性率と損失係数との両立を可能にすることは明らかでない。かかる公知の液状SBR (前記特許文献2参照) は、乳化重合により形成され、本発明にかかる所定の分子構造で規定される共重合体 (B) と異なり、一般にブロードな分子量分布が形成される。かかるSBRを配合したゴム組成物 (前記特許文献2参照) は、タイヤに加工された場合、損失係数が不利に働き、低燃費性に劣る。本発明では、共重合体 (B) が所定の分子構造を有すること等により、前記の低燃費性の問題は解消できる。

【0023】

また、インクレ法でスチレンの組成分布を持たせ、テーパー構造を有する高分子量マトリクスSBR (前記特許文献2参照) が知られているが、かかるマトリクスはブロードな $\tan \delta$ 温度分散をもち、かかるマトリクスを用いるゴム組成物 (前記特許文献2参照) は損失係数に劣る。本発明では、所定の分子構造で規定される共重合体 (B) を所定の配合量で用いる等により、前記損失係数の問題は解消できる。

【0024】

(3) 充填材

ゴム組成物は更に種々の充填材を含んでなることができる。充填材としては、C/B、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン等の少なくとも1種が用いられ、好ましくはC/B及びシリカの少なくとも1方である。

【0025】

充填材は、ゴム成分 (A) 100質量部に対して、30~90質量部含むことができる。30質量部未満では、加硫物の破壊特性及び耐摩耗性等が十分でなく、90質量部を超えると、作業性等において好ましくないからである。充填材として用いられるC/Bを例示すると、HAF、ISAF、SAF等のクラスであり、特に好ましくはISAFクラス~HAFクラスである。C/Bとシリカとを併用する場合の配合比は、配合目的に応じて任意に変化させることができる。

【0026】

(4) 軟化剤

ゴム組成物は更に種々の軟化剤を含んでなることができる。軟化剤としては、プロセス油、例えば、パラフィン系、ナフテン系、アロマチック系等の少なくとも1種を用いることができ、破壊特性、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、また、低発熱性、低温特性を重視する用途にはナフテン系又はパラフィン系がそれぞれ好ましい。

【0027】

好ましくは、共重合体 (B) 及び軟化剤の総量はゴム成分 (A) 100 質量部に対して 5~80 質量部である。80 質量部を超えると、加硫ゴムの破壊特性が低下する傾向がある。

【0028】

(5) その他の添加剤

ゴム組成物には、上記ゴム成分 (A)、共重合体 (B)、充填材の他、加硫促進剤、必要に応じて、ゴム工業で通常使用されているシランカップリング剤、加硫剤や、他の加硫促進剤、加硫促進助剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、老化防止剤、プロセス油、亜鉛華、ステアリン酸等を配合することができる。

【0029】

加硫剤としては、例えば、硫黄等が挙げられ、これらの使用量は、ゴム成分 (A) 100 質量部に対し、硫黄分として 0.1~10 質量部、好ましくは 0.5~5.0 質量部である。0.1 質量部未満では、加硫ゴムの破壊特性や耐摩耗性が低下し、10 質量部を超えると、ゴム弾性が失われる傾向がある。

【0030】

(6) 空気入りタイヤ

上記ゴム組成物は、空気入りタイヤ、特に、タイヤトレッド部、好ましくはトレッド部の少なくとも接地部分に用いることができる。

【0031】

液状 SBR は主に分子量 1 万のものが現在適用されているが (前記特許文献 1 参照)、かかる SBR は、本発明にかかる所定の分子構造で規定される共重合体 (B) とは異なり、本発明にかかる所定の分子構造が貯蔵弾性率と損失係数との両立を可能にすることは明らかでない。本発明のゴム組成物は、かかる従来技術の適用範囲を、所定の分子構造の比較的高分子量 (5 千~20 万) の液状共重合体 (B) を適用することによって拡大する。つまり、本発明では、タイヤトレッド配合に、所定の共重合体 (B) を適用することができ、これによって、ゴム組成物としての作業性を損なわずに、高貯蔵弾性率 (高 G') と低損失係数 (低 $\tan \delta$) とを両立向上させることができる。

【0032】

ゴム組成物は、液状 SBR (2 千~5 万) の配合 (C/B 100 質量部、軟化剤 100 質量部) (前記特許文献 1 参照) との区別化のため、前述のように、所定の共重合体 (B) を用いるのはもちろんのこと、タイヤトレッド配合 [ISAF 及び HAF クラスの C/B を 30~90 質量部 (シリカ配合含有可) 添加可能] が用いられ、及び軟化剤+所定の共重合体 (B) を 5~80 質量部添加可能である。

【0033】

G' 向上の関連技術としては、PEGM 配合 (特許文献 3) が既にあるが、本発明は、これらの技術を適用することもでき、これらの技術について、更に作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数とを両立改良できる技術として、所定の共重合体 (B) を配合することができる。

【実施例】

【0034】

本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

(実施例 1)

表 1 に示すトレッド部配合において、表 2 に示す共重合体 (B) を用いてゴム組成物を作製し、空気入りタイヤの製造条件に従って加硫する。この例では、表 1 及び 2 に示すように、共重合体 (B) は 2 万 5 千の重量平均分子量を有する SBR であり、25 質量% のスチレンからなり、ブタジエンの部分のビニル結合量は 65 質量% である。かかる SBR を、ゴム成分 [SBR 1500 : JSR (株) 製] 100 質量部に対して 30 質量部含有させる。なお、充填材の C/B には ISAF クラスのものを 65 質量部用いる。

【0035】

(実施例 2～4)

表 2 に示すように、実施例 1 において、共重合体 (B) の重量平均分子量を、4 万 (実施例 2)、8 万 (実施例 3) 及び 12 万 (実施例 4) に変える以外は実施例 1 と同様にして、ゴム組成物を作製し、加硫する。

【0036】

(比較例 1)

表 2 に示すように、実施例 1 において、共重合体 (B) に代えて、通常の軟化剤のアロマオイルを用いる以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を作製し、加硫する。

(比較例 2 及び 3)

表 2 に示すように、実施例 1 において、共重合体 (B) の重量平均分子量を、4 千 (比較例 2) 及び 22 万 (比較例 3) に変える以外は実施例 1 と同様にして、ゴム組成物を作製し、加硫する。

【0037】

(評価)

実施例 1～4 及び比較例 1～3 のゴム組成物について、加工性、貯蔵弾性率及び損失係数を評価する。結果を表 2 に併せて示す。

加工性は、JIS K6300-1994 に準拠し、130℃にてゴム組成物のムーニー粘度 $[ML_{1+4} / 130^{\circ}C]$ を測定し、比較例 1 を 100 として指数化して評価する。指数が小さいほど加工性が良好である。

貯蔵弾性率及び損失係数は、低発熱性粘弾性測定装置 (レオメトリックス社製) を使用し、温度 50℃、歪み 5%、周波数 15 Hz で G' 値及び $\tan \delta$ を測定し、比較例 1 を 100 として指数化して評価する。

【0038】

【表 1】

配合	質量部
SBR ^{*1}	100
C/B ^{*2}	65
ステアリン酸	2
亜鉛華	3
老化防止剤 ^{*3}	1
加硫促進剤 ^{*4}	0.4
加硫促進剤 ^{*5}	1
硫黄	1.75
共重合体(B)	30

*1: SBR1500 [JSR(株)製]

*2: ISAF、シースト3H、東海カーボン(株)製

*3: ノクラック6C

*4: ノクセラーD

*5: ノクセラーNS

【0039】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
共重合体(B)	SBR 25/65	SBR 25/65	SBR 25/65	SBR 25/65	(アロマトイル)	SBR 25/65	SBR 25/65
種類 St/Vi	25	40	80	120	—	4	220
分子量 ($\times 10^3$)	87	90	97	102	100	85	130
(1)加工性	ML ₁₊₄ (指数)	107	118	125	100	97	118
(2)貯蔵弾性率	G' (指数)	95	82	77	100	98	78
(3)損失係数	tan δ (指数)						

【0040】

表 2 に示すように、実施例 1～4 のゴム組成物は、実施例 4 での加工性が比較例 1 に対してわずかに劣るもののほとんど遜色がなく、加工性、貯蔵弾性率及び損失係数の評価のいずれにおいても十分に満足できる。一方、比較例 1～3 のゴム組成物には明らかに不十分な性能が認められる。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明のゴム組成物は、スチレンやブタジエン等の通常の原料を用いて製造することができ、混練等の作業性を損なわずに、タイヤのトレッド部等に加工され、所定の優れた性能を発揮し、汎用性がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数とに優れた性能を発揮するゴム組成物を得る。

【解決手段】 天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも 1 方のゴムからなるゴム成分（A）100 質量部に対して、5 千～20 万の重量平均分子量（ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算）を有する芳香族ビニル化合物－ジエン化合物共重合体（B）5～60 質量部を含んでなり、前記共重合体（B）が、5～80 質量％の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が 10～80 質量％であることを特徴とするゴム組成物を提供する。かかるゴム組成物は、空気入りタイヤのトレッド部配合に用いることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 4 1 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン